

511, 192
10/511172

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/086611 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 13/14**, C08F 299/04 (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03836

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. April 2003 (14.04.2003)

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 550.5 15. April 2002 (15.04.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/086611 A1

(54) Title: MICROCAPSULES FOR THE PRODUCTION OF STORAGE-STABLE UNSATURATED POLYMER COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELN ZUR HERSTELLUNG VON LAGERSTABILEN UNGESÄTTIGTEN POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules containing polymerisation starters, a method for the production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln enthaltend Polymerisationsstarter, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Mikrokapseln zur Herstellung von lagerstabilen ungesättigten Polymerzusammensetzungen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln, die sich zur Formulierung von lagerstabilen Polymerzusammensetzungen, insbesondere von ungesättigten Polyesterharzen eignen, sowie deren Herstellung und Verwendung.
- 10 Mikrokapseln sind in der Fachliteratur bekannt. Es gibt solche, deren Kapselhülle aus Polyurethanen bestehen, wie z.B. in DE 198 40 582 und DE 198 40 583 beschrieben. Melaminharze sind in den DE 198 35 114, DE 198 33 347 ebenfalls als Materialien für Kapselhüllen beschrieben.
- 15 Die Verwendung von Kapseln zum Schutz der darin eingeschlossenen Chemikalie ist ebenfalls bekannt. Über verkapselte bioaktive Substanzen gibt es viel Literatur. Aber auch andere Chemikalien werden in einer Polymerhülle eingeschlossen. In JP 01 279 930 A2 und JP 2 513 269 B2 wird die Einkapselung von Benzoylperoxid für die Kautschukvulkanisation beschrieben. In der JP 200 026 829 A2 wird ein Epoxydharzaddukt verkapselt, das als Kleber wirkt.

Die US 4,362,566 beschreibt den Einsatz von Mikrohohlkugeln, die mit einer peroxidhaltigen Paste gefüllt sind, zur Formulierung von ungesättigten Polyesterharzen. Das Material der Mikrohohlkugeln und ihre Herstellung wird nicht näher beschrieben. Mit einem Durchmesser von 20 µm sind sie recht grob. Außerdem müssen die Hohlkugeln mechanisch zerstört werden, z.B. mittels einer geeigneten Pumpe oder eines Extruders, um das Peroxid freizusetzen. Damit ist die Verwendung der Formulierungen beschränkt auf Anwendungen, bei denen mechanische Einwirkung auf das System möglich sind, z.B. Verguß. Der Einsatz in

einem Tauchbecken bringt keinen Fortschritt gegenüber einem herkömmlichen System. Ein zusätzlicher Verfahrensschritt, der möglichst vollständigen Zerstörung der Mikrohohlkugeln dient, ist in jedem Fall bei der Verarbeitung notwendig.

5

Ungesättigte Polyesterharze sind Formulierungen, die ungesättigte Polyester enthalten und die bei der Anwendung unter Polymerisation und Vernetzung zu duroplastischen Materialien aushärten (s. Römpf Chemie Lexikon, Auflage 1992, Seite 4822). Die Einsatzgebiete für ungesättigte Polyesterharze sind unter anderem auch die Herstellung von Formteilen und Halbzeugen aus gläsfaserverstärkten Gießharzen (H.Hagen in Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Springer, 1956, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie), die Imprägnierung von elektrischen Wicklungen (M. Winkeler et al. in New developments in unsaturated polyester resins used for electrical insulation, EIC Technical Conference, Cincinnati, 2001).

Ungesättigte Polyester sind Polykondensationsprodukte aus Mischungen von bisfunktionellen Carbonsäuren oder deren Derivaten (Anhydride, Ester, u.s.w.) von denen mindestens eine ungesättigt sein muß und bisfunktionellen Alkoholen und/oder Epoxyharzen.

Üblicherweise werden als Säuren Adipin-, Glutar-, Phthal-, Isophthal-, Terephthalsäure im Gemisch mit Maleinsäure (-anhydrid), Fumarsäure, Diels-Alder-Addukten von Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien, in einigen Fällen Acryl- und Methacrylsäure verwendet.

Als difunktionelle Alkohole verwendet man Ethylen-, Diethylen-, Propylen-, Dipropylen-, Neopentylglycol sowie 1,4-Butandiol, Bisphenol-A-diglycidylether und viele andere mehr.

Verzweigte ungesättigte Polyester erhält man durch die Verwendung von trifunktionellen Molekülen, wie z.B. Trimellithsäureanhydrid, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat.

- 5 In Kombination mit ungesättigten Monomeren sind ungesättigte Polyester durch Härter (d. h. Polymerisationsstarter) polymerisierbar.

Als ungesättigte Monomere sind z. B. einsetzbar vinylische Monomere wie z. B. Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylpyrrolidon, 10 Vinylcaprolactam, (Meth)Acrylate wie z. B. Methylmethacrylat, Vinylether wie z. B. Cyclohexylvinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, u.s.w.. Bifunktionelle Monomere zur Erhöhung der Vernetzungsdichte wie z.B. Diallylphthalat, Divinylbenzol, 1,6-Hexandioldiacrylat, Tetraethylenglycoldivinylether sind ebenfalls im Einsatz. Eingesetzt 15 werden mit dem gleichen Zweck auch polyfunktionelle Moleküle wie z. B. Trimethylopropantriacrylat, Trimethylopropantrivinylether, Trimethylopropantriallyether.

Zusätzlich enthalten ungesättigte Polyesterharze in der Regel 20 Polymerisationsstarter, Beschleuniger sowie Stabilisatoren. Sie können, je nach Verwendungszweck, Pigmente, Weichmacher, Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

Als Polymerisationsstarter kommen hauptsächlich Peroxide, wie z.B. tert- 25 Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, u.s.w. zum Einsatz (siehe auch technische Merkblätter der verschiedenen Peroxidhersteller). Als nichtperoxidische Polymerisationsstarter, die geeignet sind für den Einsatz in ungesättigten Polyesterharzen, seien C-C-labile Härter genannt. In der DE 21 31 623 werden lineare Silylether beschrieben, die dafür einsetzbar 30 sind. In der DE 26 32 294 werden Silylether des Benzpinakols

beschrieben, die sich ebenfalls als Polymerisationsstifter für radikalisch initiierbare Polymerisationsreaktionen verwenden lassen.

Ungesättigte Polyesterharze, die mit einem Polymerisationsstifter formuliert sind, sind aktiviert und haben damit bei Raumtemperatur eine begrenzte Haltbarkeit. Stand der Technik ist daher, entweder Harz und Polymerisationsstifter separat zu lagern und erst vor der Verwendung zu mischen oder durch eine sorgfältige Formulierung mit den Komponenten Harz, Härter und Stabilisatoren die Reaktivität und die Lagerstabilität zu optimieren. Als Stabilisatoren werden heute, dem Stand der Technik gemäß, Chinone, z.B. p-Benzochinon u.a. und/oder substituierte Phenole, z.B. di-tertiär Butylphenol, u.s.w. verwendet. Beide Varianten sind für den Verarbeiter nicht optimal, da sie zusätzlichen Aufwand bedeuten, denn entweder müssen das von Harz und Polymerisationsstifter gemischt oder die aktivierte Harze bei möglichst niedrigen Temperaturen gelagert werden, um eine entsprechend gute Lagerstabilität zu haben.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein lagerstabiles Einkomponentensystem enthaltend Polymerisationsstifter und ungesättigtes Polymerzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die sich in den üblichen Anwendungen einsetzen und auf den üblichen Anlagen verarbeiten lassen

Diese Aufgabe wird durch Mikrokapseln enthaltend wenigstens einen Polymerisationsstifter gelöst.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei der normaler Lagerung insbesondere bei Raumtemperatur stabil sind und erst bei höherer Temperatur zerfallen und dabei den Polymerisationsstifter freisetzen.

Die Mikrokapseln sind vorzugsweise derart ausgestaltet, daß sie bei der Härtungstemperatur der zu härtenden ungesättigten

Polymerzusammensetzungen zerfallen. Dadurch wird der Polymerisationsstarter freigesetzt, so daß die Polymerisation gestartet werden kann.

- 5 Die Kapselhülle enthält vorzugsweise organische Polymere. In einer bevorzugten Variante besteht sie aus diesen. Hierbei können die Polymere eingesetzt werden können, die im Stand der Technik für Mikrokapseln beschrieben sind. Hierzu zählen z. B. Polyurethane oder Melaminharze. Bevorzugt werden für die vorliegende Erfindung
10 Epoxydharze als Kapselhülle eingesetzt.

Bei den in den Kapseln eingeschlossenen Polymerisationsstartern, kann es sich vorzugsweise um organische Peroxide handeln, wie z.B. tert.-butyl Perbenzoat, eine Paste von Dibenzoylperoxid in Dimethylphthalat.

- 15 Weiter bevorzugt sind, C-C-labile Verbindungen wie z.B. in der DE 26 32 294 beschrieben. Bevorzugt wird ein C-C-labile Verbindung hergestellt aus Benzophenon und Methyltrichlorsilan.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln weisen vorzugsweise einem Durchmesser kleiner 20 µm, besonders bevorzugt von 3 bis 15 µm.

- 20 Die Mikrokapseln können in ungesättigte Monomer- oder Polymersysteme eingebracht werden und so lagerstabile Einkomponentensysteme erhalten werden. Solche Systeme sind vorzugsweise bei Raumtemperatur lagerstabil. Bei höherer Temperatur zerfallen die Kapselhüllen und die Polymerisationsstarter werden frei gegeben, so daß die Polymerisation
25 starten kann. Vorzugsweise werden Kapselhüllen eingesetzt, die bei Härtungstemperatur der Polymerzusammensetzung zerfallen.

Als ungesättigte Polymere werden vorzugsweise Polyester oder imidmodifizierte Polyester eingesetzt. Die erfindungsgemäßen
30 Mikrokapseln werden vorzugsweise in Formulierungen eingesetzt, die

- a) ein oder mehrere ungesättigte Polyester, die in
- b) einem oder mehreren ungesättigten Monomeren gelöst sind .

5 Außerdem könnten die Formulierungen enthalten:

- c) Füllstoffe, Pigmente und diverse Hilfsstoffe
- d) Stabilisatoren und Beschleuniger

10 10 d) einen Initiator der in Mikrokapseln aus Kunststoff eingeschlossen ist,

Die Formulierungen können vorzugsweise 0,1 – 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen verkapselten Polymerisationsstarters, bevorzugt 0,5 -
15 8, besonders bevorzugt 1,0 – 5,0 % Gew.-% enthalten.

Erfindungsgemäß wurde Überraschenderweise wurde festgestellt, daß für die Einstellung der gleichen Gelzeit (DIN 16945) der ungesättigten Polyesterharze weniger C-C-labiler Härter notwendig ist, wenn dieser in
20 Form von Kapseln zugegeben wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

- 25
- a) eine Lösung enthaltend einen Polymerisationsstarter für die zur Herstellung der Kapselhülle eingesetztes organisches Polymer hergestellt wird.
 - b) ein Lösung enthaltend das organische Polymer und Polymerisationsstarter hergestellt wird.
 - c) die Lösungen vermischt und

d) ggf. zu einem Pulver verarbeitet.

Im Schritt c) werden die beiden Lösungen a) und b) vorzugsweise bis zu einer Tröpfchengröße von 1 bis 20 µm, besonders bevorzugt von 3 bis 15 5 µm gemischt.

Hierfür werden geeignete nach dem Stand der Technik bekannte Rührer eingesetzt.

Bei Erreichen der gewünschten Tröpfchengröße wird die Rührerdrehzahl ggf. reduziert und das Gemisch ggf. bei einer Temperatur von 60 bis 90°C, 10 vorzugsweise von 75 bis 85°C gehalten. Danach wird ggf. abgekühlt. Das Pulver wird vorzugsweise durch Sprüh trocknung hergestellt. Hierfür kommt beispielsweise das Verfahren gemäß der EP 0 074 050 B1 in Betracht.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der beschriebenen 15 Mikrokapsel zur Polymerisation von ungesättigten polymeren Zusammensetzungen, insbesondere Polyestern.

Ebenso werden die Mikrokapseln zur Herstellung von Einkomponentensystemen enthaltend die beschriebenen ungesättigten 20 Polymere verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln und die beschriebenen Formulierungen enthaltend die Mikrokapseln können zur Herstellung von Gieß- und Tränkarzen sowie von faserverstärkten Polymeren, 25 insbesondere Polyesterharze eingesetzt werden. Diese können beispielsweise der Herstellung von Formteilen und Halbzeugen dienen.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele näher beschrieben. Dabei wird die Herstellung der verkapselten 30 Polymerisationsstarter beschrieben, sowie beispielhaft deren

Verwendung in der Formulierung von ungesättigten Polyesterharzen, welche die unterschiedlichsten Anwendungen haben können.

5 Beispiele

Beispiel 1 – Herstellung von Kapseln I

Aus 476 g Wasser, 3 g handelsüblichen Schutzkolloids, 21 g eines
10 handelsüblichen anionischen Tensids, 6 g 2-Methylimidazol und 6 g eines handelsüblichen Epoxydharzhärters (z.B. Epicure 3271 von Shell) wird eine Lösung hergestellt.

Aus 325 g eines hochsiedenden Benzins, 26 g eines handelsüblichen
15 Epoxidharzes (z.B. Epikote 828 von Shell) und 36 g des C-C-labilen Härters wird eine Lösung hergestellt.

Die beiden Lösungen werden gemischt und mit einem schnell laufenden Rührer (ca. 2000 U/min) fein ineinander verteilt. Wenn die gewünschte
20 Tröpfchengröße, z.B. 10 µm erreicht wird, wird die Umdrehungszahl zurückgenommen und der Ansatz mehrere Stunden bei 80°C gehalten. Danach wird abgekühlt und das erhaltene Material sprühgetrocknet. Man erhält ein feines Pulver, das aus dem Härter in einer Epoxydharzschale besteht.

25

Beispiel 2 – Herstellung von Kapseln II

Aus 400 g Wasser, 3 g eines handelsüblichen Schutzkolloids, 24 g eines anionischen Tensids, 7 g 2-Methylimidazol und 4 g Diethylentriamin wird
30 eine Lösung hergestellt.

Aus 300 g eines handelsüblichen hochsiedenden Benzins, 100 g eines hochsiedenen Ethers, 52 g einer handelsüblichen Epoxynovolaks (z.B. ECN 1273 von DOW) und 100 g des C-C-labilen Härters wird eine Lösung hergestellt.

5

Die beiden Lösungen werden gemischt und mit einem schnell laufenden Rührer (ca. 5000 U/min) fein ineinander verteilt. Wenn die gewünschte Tröpfchengröße, z.B. 15 µm erreicht ist, wird die Umdrehungszahl zurückgenommen und der Ansatz wird mehrere Stunden bei 80°C gehalten. Danach wird abgekühlt, und das erhaltene Material sprühgetrocknet. Man erhält ein feines Pulver, das aus dem Härter in einer Epoxydharzschale besteht.

Beispiel 3 – Ungesättigtes Polyesterharz 1 mit Kapsel I

15

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 1% der Kapseln I formuliert. Die Gelzeit der Zusammensetzung beträgt bei 120°C 8 Minuten. Die Topfzeit bei 40°C 52 Tage. Werden 2% Kapseln verwendet, beträgt die Gelzeit 6 Minuten bei 120°C und die Topfzeit bei 40°C ebenfalls 52 Tage. Damit ist die Topfzeit bei 40°C unabhängig von der Menge der eingesetzten Kapseln.

25 Beispiel 4 – Vergleichsbeispiel

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 0,5% C-C-labilem Härter formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 3,3 Minuten. Die Topfzeit bei

40°C 24 Tage. Wird 1% Härter verwendet, beträgt die Gelzeit 3 Minuten und die Topfzeit bei 40°C 4 Tage.

Beispiel 5 – Vergleich der Aktivitäten

5

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 0,5% C-C-labilem Härter formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 3,3 Minuten. Werden 3%

- 10 Kapseln I (in diesem Fall beträgt die Härtermenge aus den Kapseln 0,3%) verwendet, beträgt die Gelzeit 3,8 Minuten bei 120°C. Trotz geringer Härtermenge werden vergleichbare Gelzeiten erhalten.

Beispiel 6 – Weißharz

15

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird

mit 40% Titandioxid pigmentiert und danach mit 2% Kapseln I formuliert.

- 20 Eine Drosselspule wird damit imprägniert, und danach wird sie 2 Stunden bei 140°C gehärtet. Die Durchtränkung war in Ordnung.

Beispiel 6 – Gießharz

- 25 In ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, werden 10% Glaskurzfasern und 30% Dolomit eingearbeitet. Danach wird mit 2 % Kapseln I formuliert. Damit hergestellte Normstäbe wurden 2 Stunden bei 140°C gehärtet.
- 30 Aussehen und Ausprüfung entsprechen dem Standard.

Beispiel 7 – Ungesättigtes Polyesterharz 2 mit Kapseln II

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 40% Vinyltoluol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 10 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 350 mPas bei 23°C hat, wird mit 1% der Kapseln II formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 5 Minuten. Eine Lagerung der Harzformulierung bei Raumtemperatur zeigt nach 200 Tagen keine Veränderung in Viskosität und Reaktivität.

Patentansprüche:

1. Mikrokapseln enthaltend wenigstens einen
Polymerisationsstarter
- 5 2. Mikrokapseln nach Anspruch 1,
**dadurch gekennzeichnet, daß sie Polymerisationsstarter für
ungesättigte Polyesterharze enthalten.**
- 10 3. Mikrokapseln nach Anspruch 1 oder 2,
**dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsstarter
Radikalstarter sind.**
- 15 4. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
**dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsstarter C-C-
labilen Verbindungen sind.**
- 20 5. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1-4,
**dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhülle derart
ausgestaltet, daß sie bei Härtungstemperatur der zu härtenden
Polymerzusammensetzung zerfällt.**
- 25 6. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
**dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhülle organische
Polymere enthält oder hieraus besteht.**
- 30 7. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
**dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhülle Polyurethane,
Melaminharze oder Expoxidharze oder Gemische von
wenigstens zwei der genannten Verbindungen enthält oder aus
den genannten Verbindungen besteht.**

8. Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln nach einem der
5 Ansprüche 1 bis 7
dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 a) eine Lösung enthaltend einen Polymerisationsstarter
für die zur Herstellung der Kapselhülle eingesetztes
organisches Polymer hergestellt wird.
- 15 b) ein Lösung enthaltend das organische Polymer und
Polymerisationsstarter hergestellt wird.
c) die Lösungen vermischt und
d) ggf. zu einem Pulver verarbeitet.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt c) die Lösungen bis zu
einer Tröpfchengröße von 1 bis 20 µm vorzugsweise von 3 bis
15 µm miteinander verrührt werden.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, daß aus Schritt c) erhaltene
Gemisch in Schritt d) abgekühlt und sprühgetrocknet wird.
11. Verwendung der Mikrokapseln nach Anspruch 1 bis 6 zur
Polymerisation
von Polyesterharzen.
- 30 12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von Gieß- und
Tränkharzen für die Elektroindustrie.

13. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von
faserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J13/14 C08F299/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 647 418 A (MCDOUGAL JOHN R) 3 March 1987 (1987-03-03) column 6, line 8 - line 32 -----	1-3,5-7, 11-13
X	US 4 528 354 A (MCDOUGAL JOHN R) 9 July 1985 (1985-07-09) claims -----	1-3,5-7
X	US 4 362 566 A (HINTERWALDNER RUDOLF) 7 December 1982 (1982-12-07) cited in the application column 4, line 45 - line 59; example 1 -----	1-3,6,11
X	US 4 101 501 A (HINTERWALDNER RUDOLF) 18 July 1978 (1978-07-18) claims -----	1-3,6,11
		-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2003

Date of mailing of the International search report

25/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03836

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 21 31 623 A (AQUITAINE PETROLE) 30 December 1971 (1971-12-30) cited in the application claims -----	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03836

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4647418	A	03-03-1987	AU AU BR CA DE EP GB WO US US US	560880 B2 2340884 A 8307578 A 1251590 A1 3370145 D1 0124604 A1 2146283 A ,B 8401919 A1 5084494 A 4524043 A 4624814 A	16-04-1987 04-06-1984 25-09-1984 21-03-1989 16-04-1987 14-11-1984 17-04-1985 24-05-1984 28-01-1992 18-06-1985 25-11-1986
US 4528354	A	09-07-1985	AU CA EP JP WO	4237285 A 1257729 A1 0178322 A1 61501997 T 8504886 A1	15-11-1985 18-07-1989 23-04-1986 11-09-1986 07-11-1985
US 4362566	A	07-12-1982	DE AT AT AU BE CA CH ES FR GB IT JP JP JP NL SE SE	2710548 A1 355698 B 75078 A 3390878 A 864250 A1 1087832 A1 635122 A5 467636 A1 2383211 A1 1579208 A 1093323 B 1027081 B 1543451 C 53130780 A 7801951 A 422583 B 7800675 A	19-01-1978 10-03-1980 15-08-1979 13-09-1979 16-06-1978 21-10-1980 15-03-1983 16-06-1979 06-10-1978 12-11-1980 19-07-1985 26-05-1989 15-02-1990 15-11-1978 12-09-1978 15-03-1982 11-09-1978
US 4101501	A	18-07-1978	DE AT AT AU AU BE CA CH ES FR GB IT JP JP JP JP NL SE SE SU	2536319 A1 357769 B 603376 A 499779 B2 1680776 A 844750 A1 1066495 A1 606232 A5 450722 A1 2320975 A1 1539809 A 1062141 B 1434545 C 52035235 A 62042931 B 7609042 A 433357 B 7609054 A 869561 A3	17-02-1977 25-07-1980 15-12-1979 03-05-1979 16-02-1978 16-11-1976 20-11-1979 31-10-1978 01-09-1977 11-03-1977 07-02-1979 25-06-1983 07-04-1988 17-03-1977 10-09-1987 16-02-1977 21-05-1984 15-02-1977 30-09-1981
DE 2131623	A	30-12-1971	FR BE	2094611 A5 769057 A1	04-02-1972 03-11-1971

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03836

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 2131623	A	DE	2131623 A1	30-12-1971
		ES	392626 A1	16-07-1973
		GB	1318507 A	31-05-1973
		LU	63413 A1	24-09-1971
		NL	7108772 A	28-12-1971
		US	3792126 A	12-02-1974

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03836

A. KLASSERFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J13/14 C08F299/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 647 418 A (MCDOUGAL JOHN R) 3. März 1987 (1987-03-03) Spalte 6, Zeile 8 - Zeile 32 ---	1-3,5-7, 11-13
X	US 4 528 354 A (MCDOUGAL JOHN R) 9. Juli 1985 (1985-07-09) Ansprüche ---	1-3,5-7
X	US 4 362 566 A (HINTERWALDNER RUDOLF) 7. Dezember 1982 (1982-12-07) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 45 - Zeile 59; Beispiel 1 ---	1-3,6,11
X	US 4 101 501 A (HINTERWALDNER RUDOLF) 18. Juli 1978 (1978-07-18) Ansprüche ---	1-3,6,11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

18. August 2003

25/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andriollo, G

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03836

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 21 31 623 A (AQUITAINE PETROLE) 30. Dezember 1971 (1971-12-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4647418	A 03-03-1987	AU	560880 B2	16-04-1987
		AU	2340884 A	04-06-1984
		BR	8307578 A	25-09-1984
		CA	1251590 A1	21-03-1989
		DE	3370145 D1	16-04-1987
		EP	0124604 A1	14-11-1984
		GB	2146283 A , B	17-04-1985
		WO	8401919 A1	24-05-1984
		US	5084494 A	28-01-1992
		US	4524043 A	18-06-1985
		US	4624814 A	25-11-1986
US 4528354	A 09-07-1985	AU	4237285 A	15-11-1985
		CA	1257729 A1	18-07-1989
		EP	0178322 A1	23-04-1986
		JP	61501997 T	11-09-1986
		WO	8504886 A1	07-11-1985
US 4362566	A 07-12-1982	DE	2710548 A1	19-01-1978
		AT	355698 B	10-03-1980
		AT	75078 A	15-08-1979
		AU	3390878 A	13-09-1979
		BE	864250 A1	16-06-1978
		CA	1087832 A1	21-10-1980
		CH	635122 A5	15-03-1983
		ES	467636 A1	16-06-1979
		FR	2383211 A1	06-10-1978
		GB	1579208 A	12-11-1980
		IT	1093323 B	19-07-1985
		JP	1027081 B	26-05-1989
		JP	1543451 C	15-02-1990
		JP	53130780 A	15-11-1978
		NL	7801951 A	12-09-1978
		SE	422583 B	15-03-1982
		SE	7800675 A	11-09-1978
US 4101501	A 18-07-1978	DE	2536319 A1	17-02-1977
		AT	357769 B	25-07-1980
		AT	603376 A	15-12-1979
		AU	499779 B2	03-05-1979
		AU	1680776 A	16-02-1978
		BE	844750 A1	16-11-1976
		CA	1066495 A1	20-11-1979
		CH	606232 A5	31-10-1978
		ES	450722 A1	01-09-1977
		FR	2320975 A1	11-03-1977
		GB	1539809 A	07-02-1979
		IT	1062141 B	25-06-1983
		JP	1434545 C	07-04-1988
		JP	52035235 A	17-03-1977
		JP	62042931 B	10-09-1987
		NL	7609042 A	16-02-1977
		SE	433357 B	21-05-1984
		SE	7609054 A	15-02-1977
		SU	869561 A3	30-09-1981
DE 2131623	A 30-12-1971	FR	2094611 A5	04-02-1972
		BE	769057 A1	03-11-1971

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2131623	A	DE 2131623 A1	30-12-1971
		ES 392626 A1	16-07-1973
		GB 1318507 A	31-05-1973
		LU 63413 A1	24-09-1971
		NL 7108772 A	28-12-1971
		US 3792126 A	12-02-1974